

**TRANSPARENT RESIN COATING PLATED STEEL SHEET EXCELLENT IN
BRIGHTNESS AND CORROSION RESISTANCE AFTER WORKING****Publication number:** JP7331458**Publication date:** 1995-12-19**Inventor:** TONE MASARU; SHIGEMASA SUSUMU; KANDA KATSUMI**Applicant:** TOYO KOHAN CO LTD**Classification:****- international:** B05D5/00; B05D5/06; B05D7/24; C23C28/00;
B05D5/00; B05D5/06; B05D7/24; C23C28/00; (IPC1-7)
C23C28/00; B05D5/00; B05D5/06; B05D7/24**- European:****Application number:** JP19940146963 19940607**Priority number(s):** JP19940146963 19940607[Report a data error here](#)**Abstract of JP7331458**

PURPOSE: To produce a transparent resin coating plated steel sheet having brightness by chromium and corrosion resistance after working at a low cost. **CONSTITUTION:** A steel sheet obtd. by subjecting the surface of a low carbon steel sheet in which the average roughness of the original sheet surface is regulated to <=0.1μm and the maximum roughness to <=1μm to bright chromium plating of 50 to 300mg/m² or a steel sheet obtd. by applying bright nickel plating to the surface of a low carbon steel sheet in which the average roughness of the original sheet surface is regulated to <=0.2μm as a base and furthermore applying bright chromium plating of 50 to 300mg/m² thereto as well is coated with transparent resin or organic-inorganic mixed resin mixed with colloidal silica of 5 to 30wt.% by film weight ratio after drying in 1 to 10μm film thickness after drying.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-331458

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C 28/00	C			
B 05 D 5/00	K 0823-4F			
5/06	C 0823-4F			
7/24	301 H 0823-4F			

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全7頁)

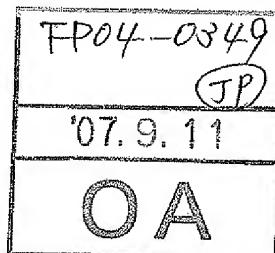
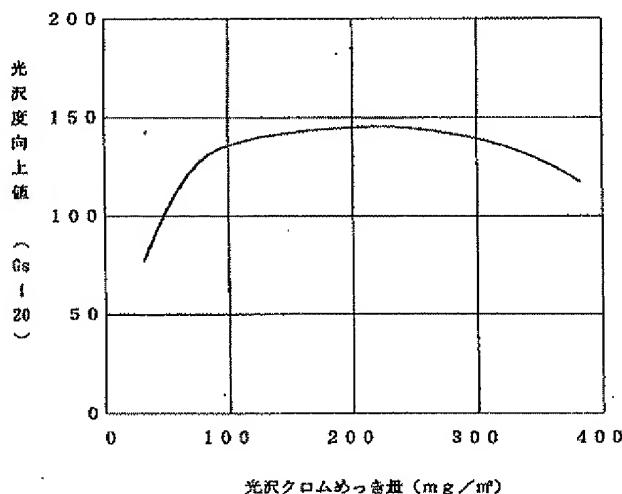
(21)出願番号	特願平6-146963	(71)出願人	390003193 東洋鋼板株式会社 東京都千代田区霞が関1丁目4番3号
(22)出願日	平成6年(1994)6月7日	(72)発明者	刀根 賢 山口県徳山市江の宮町9番地の8
		(72)発明者	重政 進 山口県玖珂郡周東町大字下久原840番地の 1
		(72)発明者	神田 勝美 山口県下松市末武中1349番地
		(74)代理人	弁理士 小林 正

(54)【発明の名称】光沢性と加工耐食性に優れた透明樹脂被覆めっき鋼板

(57)【要約】

【目的】クロムの光沢性のある安価で加工耐食性に優れた透明樹脂被覆めっき鋼板を提供する。

【構成】本発明の原板表面の平均粗さを0.1μm以下かつ最大粗さを1μm以下とした低炭素鋼板の表面に50~300mg/m²の光沢クロムめっきを施した鋼板に、または原板表面の平均粗さを0.2μm以下とした低炭素鋼板の表面に下地として光沢ニッケルめっきを施した後、さらに50~300mg/m²の光沢クロムめっきを施した鋼板に透明樹脂または乾燥後被膜重量比で5~30wt%のコロイダルシリカを混入させた有機無機混合樹脂を乾燥後被膜厚さ1~10μmに被覆した安価で光沢性と加工耐食性に優れた透明樹脂被覆めっき鋼板。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 めっき原板表面の平均粗さが $0.1\mu m$ 以下かつ最大粗さが $1\mu m$ 以下である低炭素鋼板の表面に金属Cr量で $50\sim300mg/m^2$ の光沢クロムめっき層とさらにそのめっき表面の片面もしくは両面に透明樹脂を乾燥後被膜厚さ $1\sim10\mu m$ に塗布した光沢性と加工耐食性に優れた透明樹脂被覆めっき鋼板。

【請求項2】 請求項1の透明樹脂において、固形分の重量比で $5\sim30wt\%$ のコロイダルシリカを混入させた有機無機混合樹脂として乾燥後被膜厚さ $1\sim10\mu m$ に塗布した光沢性と加工耐食性に優れた透明樹脂被覆めっき鋼板。

【請求項3】 めっき原板の平均粗さが $0.2\mu m$ 以下である低炭素鋼板の表面に光沢ニッケルめっきとそのニッケルめっき表面の片面もしくは両面に金属Cr量で $50mg\sim300mg/m^2$ の光沢クロムめっき層、さらにその光沢クロムめっき表面の片面もしくは両面に透明樹脂を乾燥後被膜厚さ $1\sim10\mu m$ に塗布した光沢性と加工耐食性に優れた透明樹脂被覆めっき鋼板。

【請求項4】 請求項3の透明樹脂において、固形分の重量比で $5\sim30wt\%$ のコロイダルシリカを混入させた有機無機混合樹脂として乾燥後被膜厚さ $1\sim10\mu m$ に塗布した光沢性と加工耐食性に優れた透明樹脂被覆めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属クロムの光沢性と加工耐食性に優れた透明樹脂被覆めっき鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】 金属クロムの被膜はその優れた光沢性のため屋内裸用途に数多く使用されているが、加工後めっきされる装飾クロムめっき品とステンレス鋼板が主で、プレめっきのクロムめっき鋼板はほとんど見受けられない。これはクロムめっき被膜は下地に鋼めっきやニッケルめっきを施すことにより硬質で光沢性、耐傷付性や耐食性に優れた被膜が得られるが、加工耐食性に劣るためめっき後成形されるプレめっき鋼板に適さないからである。

【0003】 この欠点である加工耐食性を向上させるために、めっきと熱拡散とを組み合わせた公開特許が、種々開示されている。例えば、(1)特開昭61-76660は鋼板表面にニッケルで $2\sim10\mu m$ の厚さに被覆した後、クロムを $1\sim10\mu m$ の厚さにめっきした鋼板を $800\sim1200^\circ C$ の温度で熱処理することにより耐食性の優れた鋼板を得ている。また、(2)特開昭61-79758では真空槽内でニッケルとクロムを続けて蒸着、またはスパッタリング方法で、例えば厚さ $10\mu m$ のニッケル層と厚さ $23\mu m$ のクロム層を付着させた後、更に合金化処理炉にてニッケルとクロムを地鉄に拡散させて、Ni-Cr合金層を形成させた部分にステン

レスに劣らない光沢度のものを得ている。しかし、

(1)の方法の如く表面がクロムめっき層である鋼板を一般的な保護ガス中で拡散処理した場合、Crの酸素親和力が大きいためCrの酸化を抑止することは困難で変色する。したがってこの酸化被膜を除去する必要がある。またいずれの方法もクロム厚さが $2\mu m$ 以上付着させており、ストリップのめっきとしては長いめっき槽を要し経済的でないという欠点を有している。

【0004】 また、(3)特開平5-294911ではニッケルめっき後、熱拡散しさらに光沢ニッケルと光沢クロムの2層めっきを行うことにより光沢性と耐食性に優れたクロムめっき鋼板を得ている。この方法はめっき被膜量は少なく安価であるが、板厚が厚く加工歪みが大きい用途には加工耐食性が低下するため、結果的に板厚が薄い鋼板に較べ厚い鋼板は拡散前のニッケルを多く付着させねばならず経済的でないという欠点を有している。

【0005】 さらに亜鉛系を主にめっき鋼板やステンレス鋼板に樹脂コーティングする公開特許も種々開示されている。例えば(4)特開昭63-162886ではめっき鋼板または冷延鋼板上にクロメート被膜を有しさらにその表層にカルボキシル化ポリオレフィン系樹脂、液体エポキシ樹脂とフッ素樹脂を含有する有機複合樹脂またはこれらの樹脂にシリカを含有した有機複合樹脂を被覆させた耐食性、溶接性、潤滑性、加工後の耐食性、耐指紋性に優れた表面処理鋼板が、また(5)特開昭63-72379ではステンレス鋼材の表面に透明な樹脂層を設けた後、さらに該樹脂表面に親水性モノマー層を設けて、放射線同時照射法によりグラフト重合させることを特徴とする指紋付着防止性に優れた表面処理ステンレス鋼材の製造方法が開示されている。

【0006】 しかし、これらの方法はいずれも苛酷な腐食環境下で使用される用途用に開発されたもので、前者は亜鉛系めっき鋼板を原板としCr換算で付着量 $5\sim200mg/m^2$ のクロメート被膜層を形成し耐食性を向上させているが、このクロメート被膜にはCr⁶⁺が含有しているため黄色で透明性を確保できない欠点を有する。また、後者は使用原板がステンレスであり、かつ、樹脂被膜層およびその処理のためのコストが高価であり、これらの方法は経済的でないという欠点を有している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は安価で光沢クロムの光沢性を有する加工耐食性に優れた透明樹脂被覆めっき鋼板を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため原板の粗度、光沢ニッケルめっき、光沢クロムめっきおよび透明樹脂被膜条件が意匠性に及ぼす影響について種々研究した結果、原板粗さは光沢性のためには小さいほ

ど好ましいが、コイル搬送時の表面への疵付き性や生産性の点で不経済となるため、原板に直接クロムめっきを施す場合は原板表面の中心線平均粗さを0.1μm以下かつ最大粗さを1μm以下とし、またさらに光沢の優れた表面にするため、ニッケルとクロムの2層めっきを施す場合は原板の中心線平均粗さ0.2μm以下である低炭素鋼板を使用する。上述のめっき原板を使用し直接または下地として厚さ1~3μmの光沢ニッケルを介して金属Cr量で50~300mg/m²の光沢クロムめっきを行い、さらに上層にクロメート処理を施すことなく、直接熱硬化性を有するポリウレタンなどの透明樹脂を、またはさらに耐食性の優れた被膜を得るために、この透明樹脂に乾燥後の被膜重量比で5~30wt%のコロイダルシリカを混入させた有機無機混合の透明樹脂を乾燥後被膜厚さで1~10μmに塗布し約240°Cで焼き付けることにより密着性の良い金属クロムの光沢を有し、加工耐食性に優れた安価な透明樹脂被覆めっき鋼板が得られることを見いだした。

【0009】以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】本発明において使用される原板は一般に使用されている低炭素鋼で焼鈍・調質圧延を行ったフルフィニッシュ仕上げの板厚0.1~1.5mm、中心線平均粗さ0.1μmかつ最大粗さが1μm以下または中心線平均粗さ0.2μm以下との冷延鋼板である。原板板厚は厚いほど折曲げ加工時の部分的な加工歪みに伴う光沢や耐食性の劣化が大きいので1.5mm以下、好ましくは1.0mm以下である。また、原板の表面粗度は製品の意匠性に大きな影響を与えるが、特に下地に光沢ニッケルを施さない場合、光沢クロムめっきによる光沢性向上に効果がある中心線平均粗さで0.1μm以下かつ最大粗さが1μm以下が好ましい。下地めっきとして光沢ニッケルを施す場合は原板の中心線平均粗さが0.2μm以下とするが、より好ましくは中心線平均粗さ0.1μm以下の冷延鋼板である。

【0011】図1は低炭素鋼板上に、厚さ1μmの光沢ニッケルめっきをした時の表面光沢に及ぼすめっき原板粗度の影響を記したものである。光沢度は日本電色(株)製光沢計“VG-2PD”(反射角度:20°)で測定した値であるが原板の平均粗さが0.2μmを越えるとめっき後の光沢度が急激に低下した。原板粗さは光沢性のためには小さいほど好ましいが、0.03μm以下であるとコイル搬送時の表面への疵付き性や生産性の点で不経済である。また0.2μm以上であると後工程の光沢ニッケルめっきを行っても目的とする光沢性のある鋼板が得られない。従って原板の中心線平均粗さは0.2μm以下、好ましくはニッケルめっきを施さないめっき原板と同じく0.10μm以下のものが推奨される。

【0012】下地として光沢ニッケルめっきを施す場合は一般的なワット浴やスルファミン酸浴、その他いずれ

の光沢ニッケルめっき浴を用いてもよいが、厚さ1~3μmめっきする。光沢ニッケルめっきのめっき厚が光沢に及ぼす影響は添加する光沢剤の種類と量により異なるが一般的に1μm以下であると所定の光沢が得られない。また3μm以上付着させてもその効果は飽和し不経済であるので1~3μmの範囲とする。

【0013】光沢のあるめっき原板または下地として光沢ニッケルめっきしためっき鋼板の片面または両面に電解クロムめっきを施すが、表1の原板サンプルNo.2をめっき原板とした場合のクロムめっき量が光沢に及ぼす影響を図2に示す。クロムめっき量は50~300mg/m²が好ましい。50mg/m²以下では光沢クロムとしての光沢性が確保できず、また300mg/m²以上ではストリップ状でのめっきとして生産性が低下し経済的でないからである。より好ましくは光沢があり、かつ経済的な100~200mg/m²である。この光沢クロムめっき条件については特に規定されるものでなく、一般に用いられているTFS(ティンフリースチール)用のめっき浴やサージェント浴を用いることができる。クロムオキサイドはクロムの酸素親和力が強いため必然的に生成し、この被膜は耐食性向上に寄与するが過剰であると光沢を劣化させるので30mg/m²以下、好ましくは20mg/m²以下である。

【0014】上述の表面処理した鋼板を一般的に用いられるクロメート処理やリン酸処理を施すことなく、乾燥後透明で熱硬化の性質を有する水系エマルジョンや溶剤系のポリウレタン樹脂系、エポキシ樹脂系、ポリエステル樹脂系、アクリル樹脂系およびフッ素樹脂系の1種以上を混合した樹脂、またはこの樹脂に対して乾燥後の被膜重量比で1~30wt%のコロイダルシリカを混入させた有機無機混合樹脂を乾燥後被膜厚さで1~10μmに塗布する。さらに、この塗布した鋼板を150~300°Cで焼付け、乾燥し被膜を形成させる。

【0015】コロイダルシリカ添加量の増加につれて被膜は若干硬化する。また、適量の添加により耐食性が向上するが逆に過剰になると加工部の耐食性は劣化するので乾燥被膜中におけるこのコロイダルシリカの量は、樹脂に対する重量含有率として30%以下、好ましくは5~20%である。

【0016】乾燥後の被膜厚さを規定した理由は1μm以下であると干渉色を生じ外観上好ましくない。また10μm以上は塗布しても耐食性向上に寄与せず、経済的でないからである。塗布後の焼付け温度と時間は樹脂の種類などにより異なり必ずしも一様でなく、被膜の密着性を考慮して設定される。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

【0018】実施例1

表1に示す表面粗度が異なる2種類の板厚0.4mmの

低炭素鋼板を供試材としてアルカリ脱脂及び硫酸酸洗による清浄化処理と活性化処理を施した後、下記低濃度のクロムめっき浴にて100~200mg/m²の光沢クロムめっきを行い、さらにポリウレタン樹脂またはアクリル樹脂を厚さ1~10μm塗布した後、板温を200~240°Cに加熱し、樹脂被膜を形成させた。焼付け温度が200°C以下では塗膜密着性が劣った。樹脂被覆めっき鋼板の特性評価は光沢度と塩水噴霧試験で評価した。その結果を表2に示す。乾燥後塗膜厚さ1μm以下では干渉色が発生したが色調がステンレスに類似し、光

表1：供試材一覧表

原板 サンプル No	板厚 [mm]	原板粗度 (C方向*1)	
		中心線平均粗さ Ra : μm	最大粗さ Rmax : μm
1	0.4	0.05	0.6
2	0.4	0.07	1.2

*1 : C方向；圧延方向に対し90度方向

【0020】②クロムめっき条件

めっき浴組成

無水クロム酸 : 100g/l

硫酸 : 0.4g/l

ホウフッカ水素酸 : 0.4g/l

電解条件

pH : 0.1

温度 : 50°C

電流密度 : 60A/dm²

【0021】③使用樹脂：

1) 東亜合成(株)製 ポリウレタン系エマルジョン樹脂(水系)

UEZ-115；固形分32%

2) 三井東圧(株)製 アクリル系エマルジョン樹脂(水系)

アルマテックス E208；固形分45%

【0022】④使用コロイダルシリカ：

1) 触媒化成工業(株)製 カタロイド SI-30

粒子径: 10~14nm、固形分30%

【0023】⑤光沢度評価方法：日本電色(株)製 光

沢性と加工耐食性に優れた樹脂被覆めっき鋼板が得られた。比較例10はめっき原板にクロムめっきを施すことなく、直接透明樹脂を被覆したもの、また比較例11は原板表面の最大粗さが規定した値より高い鋼板をめっき原板として使用したものでいずれも光沢度が劣った。比較例12は樹脂の塗膜が薄いため光沢度は良いが、干渉色が生じた。また比較例13はクロムめっきのみで、透明樹脂を被覆しないもので加工部の耐食性が良くないという問題があった。

【0019】①供試材

10

沢計“VG-2PD”(反射角度: 20°)で測定し、結果を「◎」「○」「△」「×」で表示した。その意味するところは下記に準じた。

「◎」：光沢度が100以上

「○」：光沢度が70~100

「△」：光沢度が50~70

「×」：光沢度が50未満

【0024】⑥耐食性評価方法

樹脂を塗布(一部はクロムめっきのみ)した鋼板を大きさ10×120cmに切断し、その平板部の状態と内側曲げ半径1mmで90度折曲げ加工した2種類のサンプルを塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に供した。評価はこの平板部と90度折曲げ加工部について塩水噴霧24時間後の赤錆発生面積比を測定し、結果を「◎」「○」「△」「×」で表示した。その意味するところは下記に準じた。

「◎」：0~0.02%未満 [耐食性：優]

「○」：0.02~0.05%未満

「△」：0.05~0.1%未満

「×」：0.1%以上 [耐食性：劣]

【0025】

30

40

表2 評価結果(その1)

区分	原板 サン プル No	クロム めっき量 [mg/m ²]	被覆透明樹脂			特性調査結果		
			樹脂 種類	シリカ 混入率 wt%	塗膜 厚 μm	光沢度 [Gs20] (C方向) *1	耐食性	
							平板部	90度 折曲部
本 發 明	1	1	100	ポリ ウレ タン	0 10 30	4 4 4	○ ○ ○	○ ○ ○
	2	1	100	樹脂	40	4	○	○
	3	1	200		10	2	○	○
	4	1	200		10	8	○	○
	5	1	200				○	○
	6	1	200				○	○
例	7	1	100	アクリル樹脂	0 20 0	4 4 4	○ ○ ○	○ ○ ○
	8	1	100				○	○
	9	1	200				○	○
比 較 例	10	1	0	ポリ ウレ タン 樹脂	0 0 0	4 4 0.8	△ △ 干涉色	○ ○ ○
	11	2	100					○ ○
	12	1	200					○ ○
	13	1	200	塗布なし			○	○ ×

* 1 : C方向 ; 圧延方向に対し90度方向

【0026】実施例2

表3に示す4種類の低炭素鋼板を供試材としてアルカリ脱脂および硫酸酸洗による清浄化処理と活性化処理を施した後、下記ワット浴にて1.5 μmの光沢ニッケルめっきを行い、さらに乾燥することなく実施例1で記した条件で付着量100～200 mg/m²の光沢クロムめっきを行った。このめっき鋼板に水系または溶剤系エマルジョンのポリウレタン樹脂を乾燥後塗膜厚さ1～10 μmに塗布した後、220～240°Cに加熱、乾燥し樹脂被膜を形成させた。樹脂被覆めっき鋼板の特性評価は

表3：供試材一覧表

原板 サンプル No	板厚 [mm]	原板粗度 (C方向*1)	
		中心線平均粗さ Ra : μm	最大粗さ Rmax : μm
1	0.4	0.07	1.2
2	0.4	0.06	0.8
3	0.8	0.05	0.7
4	1.2	0.18	1.6

* 1 : C方向 ; 圧延方向に対し90度方向

光沢度と塩水噴霧試験で評価し、その結果を表4に示す。めっき原板の板厚が厚いほど90度折曲げ加工部の耐食性は劣化する傾向が認められた。比較例9は光沢ニッケルと光沢クロムは発明例と同様に実施したが透明樹脂被覆をしていないめっき鋼板である。また、比較例10と11は3 μmの無光沢ニッケルめっき後、非酸化性雰囲気中で550°Cで5時間熱拡散し、さらに発明例と同じく1.5 μmの光沢ニッケルめっきと付着量100 mg/m²の光沢クロムめっきを施しためっき熱拡散処理鋼板である。

【0027】① 供試材

50 【0028】②光沢ニッケルめっき条件

ワット浴組成

硫酸ニッケル：240 g/l

塩化ニッケル：45 g/l

ほう酸：30 g/l

光沢剤：添加

電解条件

PH：4.3

温度：50°C

電流密度：6 A/dm²

【0029】③使用樹脂

1) 東亜合成(株)製 ポリウレタン系エマルジョン樹脂(水系)

UEZ-115；固形分32%

表4 評価結果(その2)

区分	原板サンプル No.	電気めっき		被覆透明樹脂			特性調査結果		
		ニッケル 厚さ μm	クロム 量 mg m ²	ポリウ レタン 樹脂 種類	シリカ 混入 率 Wt%	塗膜 厚 μm	光沢度 [Gs20] C方向 *1	耐食性	
								平板部	90度 折曲部
本発明例	1	1	1.5	100	水系	20	2	◎	◎
	2	1	1.5	200	"	20	8	○	○
	3	2	1.5	100	"	30	8	○	○
	4	3	1.5	100	"	20	4	○	○
	5	4	1.5	100	"	0	4	○	○
比較例	6	2	1.5	100	溶剂系	0	2	○	○
	7	3	1.5	100	溶剂系	0	4	○	○
	8	3	1.5	100	溶剂系	10	4	○	○
比較例	9	3	1.5	200	塗布なし			○	×
	10	2	3+1.5	100	"			○	○
	11	3	3+1.5	100	"			○	△

*1 : C方向:圧延方向に対し90度方向

【0033】

【発明の効果】原板表面の粗さを規定した低炭素鋼板の表面に直接、または下地として光沢ニッケルめっきを施した表面に光沢クロムと透明樹脂を被覆した鋼板は安価で光沢性に優れ、屋内裸用鋼板として用いることができる。

2) 三井東庄(株)製 ポリウレタン系エマルジョン樹脂(溶剤系)

オレスター NL2450H30；固形分30%

【0030】④使用コロイダルシリカ：

1) 触媒化成工業(株)製 カタロイド SI-30(水系)

粒子径：10~14nm、固形分30%

2) 日産化学(株)製 スノーテックス(溶剤系)

粒子径：10~20nm、固形分31%

10 【0031】⑥評価方法

光沢度および耐食性の評価方法については実施例1に準じた。

【0032】

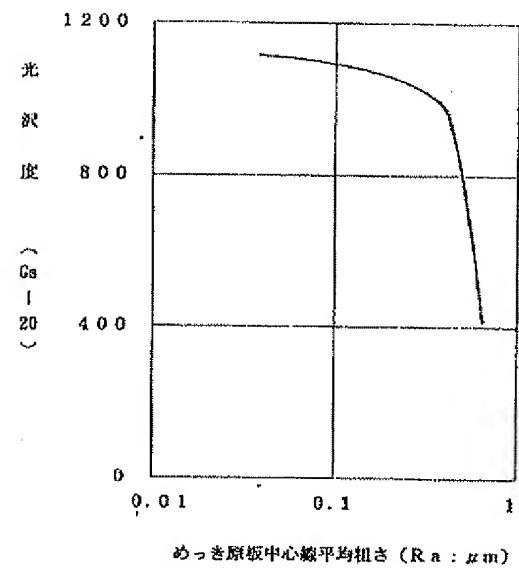
【0034】

【図面の簡単な説明】

【図1】光沢ニッケルめっき後の光沢に及ぼすめっき原板の中心線平均粗さの影響を示す図面である。

【図2】表面光沢に及ぼす光沢クロムめっき厚さの影響を示す図面である。

【図1】



【図2】

